

ヒドロゲルの力学緩和

第4報 コンニャクマンナンゲルの動的粘弾性

井 川 憲 明

(昭和60年9月27日受理)

Mechanical Relaxation of Hydrogel

(Part 4) Dynamic Viscoelastic Properties of Konjac mannan gel.

Noriaki IKAWA

Synopsis

Rheological properties of KM (Konjacmannan) gels made of various coagulants were investigated by measuring their dynamic viscoelasticity. When KM concentration was set at 2.0-5.0 wt % for gels made with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$, the storage modulus E' or Loss modulus E'' values of them were proportional to the concentration raised to the 1.8 power indicating that the so-called square rule holds. The E' value of KM gels increased with the temperature rise exhibiting the behavior of entropy elasticity.

Values of apparent activation energy (ΔH) of KM gels coagulated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ were calculated and found to be in a range of 3.3—4.9 kcal/mol. These values probably correspond to the activation energy due to monolayer water that exists in the gel.

1 緒 言

材料に周期的応力あるいは周期的変形(ひずみ)を与えたときの応答を測定するのが動的粘弾性測定である。この方法は、弾性と粘性の二つの量が同時に求められ、また瞬時に粘弾性値が測定されるので経時変化の著しい食品などの測定には適していると考えられる。なかでも食品材料が水和状態になっているゲル(コンニャク)の場合、多量の水分を含んでいるので、試料中の水分の蒸発や離漿を防ぐことができ食品の変性が押えられる。

動的方法による食品ゲルのレオロジー的研究の例は比較的少なく、これまでに種谷はチーズについて¹⁾、西成らは自から考案した装置を用いて寒天ゲルについて行っている²⁾。同じく渡瀬らも寒天ゲルについて行っており³⁾、他に中山らが魚肉のすり身について⁴⁾、また堀内らはカマボコについて行っている⁵⁾。コンニャクマンナン(以後、略して KM とする。)ゲルについては

静的粘弾性の報告はあるが^{6),7)}, まだ動的測定の報告はない。そこで著者は今回 KM ゲルの動的測定を行い, ゲルのレオロジー的性状を検討した。

II 実験方法

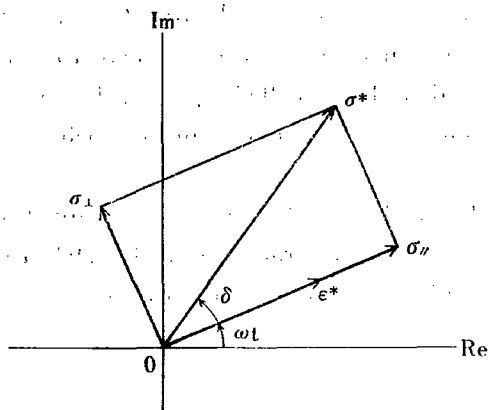
II-1. 測定の原理

動的粘弾性の測定は材料に正弦的な刺激（応力またはひずみ）を与えたとき正弦的な応答（ひずみまたは応力）を観測することによって行われる。通常, 十分に長い時間経過した後の定常的振動を測定すると, 発生した応答の振動数は外から加えた刺激の振動数に等しい。この振動を複素数で表わし, 材料の一端に刺激として振幅 ϵ_0 の正弦的ひずみ

$$\epsilon^*(t) = \epsilon_0 e^{i\omega t} \quad (1)$$

を与えたとき生ずる正弦的応力

$$\sigma^*(t) = E^*(i\omega) \epsilon^*(t) \quad (2)$$



第1図 複素平面上的ひずみベクトルと応力ベクトルの関係

を測定することにより複素弾性率 $E^*(i\omega)$ を決定する。ここで $i^2 = -1$, t = 時間, $\omega = 2\pi f$ は角振動数, f は振動数である。正弦的ひずみとそれに応答する応力の関係を第1図に示す複素平面を用いてベクトルで表わすと, ひずみベクトル ϵ^* と応力ベクトル σ^* となる。ひずみベクトルは(1)式に示すように長さ ϵ_0 で, 座標軸原点0のまわりに角速度 ω で回転し, 応力ベクトルは角度 δ だけ進んでひずみベクトルと同じ角速度で回転する。こ

こで δ は力学的エネルギー損失角とよばれる。複素平面上で i を乗ずることは角 $\pi/2$ だけ回転することと等価であることに注意して, 応力ベクトル σ^* をひずみベクトルと同位相の成分ベクトル σ_{\parallel} およびひずみベクトルより $\pi/2$ 位相の進んだ成分ベクトル σ_{\perp} に分解する。そこで次の式,

$$\sigma^* = \sigma_{\parallel} + i\sigma_{\perp} \quad (3)$$

このようにすると複素弾性率は

$$E^*(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

となり, その実数部 $E'(\omega)$ および虚数部 $E''(\omega)$ は次のように表わされる。

$$E'(\omega) = \frac{|\sigma_{\parallel}|}{|\epsilon^*|}, \quad E''(\omega) = \frac{|\sigma_{\perp}|}{|\epsilon^*|} \quad (4)$$

ここで $|\sigma|$ はベクトル σ の大きさを表わす。したがって $E'(\omega)$ は材料の一端に、ある単位大きさの正弦的ひずみを与えたときに生ずるひずみと同位相の応力成分の大きさである。これを貯蔵弾性率 (dyn/cm²) といい、これは弾性に相当する。 $E''(\omega)$ はひずみより $\pi/2$ 位相の進んだ応力成分の大きさを損失弾性率 (dyn/cm²) といい、粘性に相当する。そして $E''/E' = \tan \delta$ を力学的エネルギー損失角 (無次元量) という。そしてこれらのパラメーターをテクスチャー的にみると E' は試料ゲルの固さを、 $\tan \delta$ は試料ゲルの粘り気を表わす。

II-2. 測定装置

使用した動的粘弾性測定装置は、東洋精機製、レオログラフ〈ゲル〉で、測定のために加えた正弦的周期は加振周波数 2 Hz である。本装置は、加振部、応力検出部、演算回路、表示部、温度制御部から構成され、加振はモーターの回転を偏心カムで一軸方向の往復運動にして、これを試料台が受けて正弦振動する。このようにして試料に一定振幅の正弦的ひずみを与える。そして、ひずみと同じ振動数の正弦的応力をストレイン・ゲージで検出する。粘弾性体ではひずみと応力との間に位相のずれが生じるため、これを位相検波回路によって、応力をひずみと同位相の成分と、ひずみより $\pi/2$ 位相の進んだ成分とに分けて測定する。装置の操作はきわめて簡単で、加振器スイッチを入れ、数十秒後に E' および E'' を演算回路部から結果を表示するメーターで直読して求められる²⁾。

また緩和時間の測定を科研社製、レオチェッカーを用いて静的応力緩和の方法によって行った⁸⁾。

II-3. KM ゲルの調製

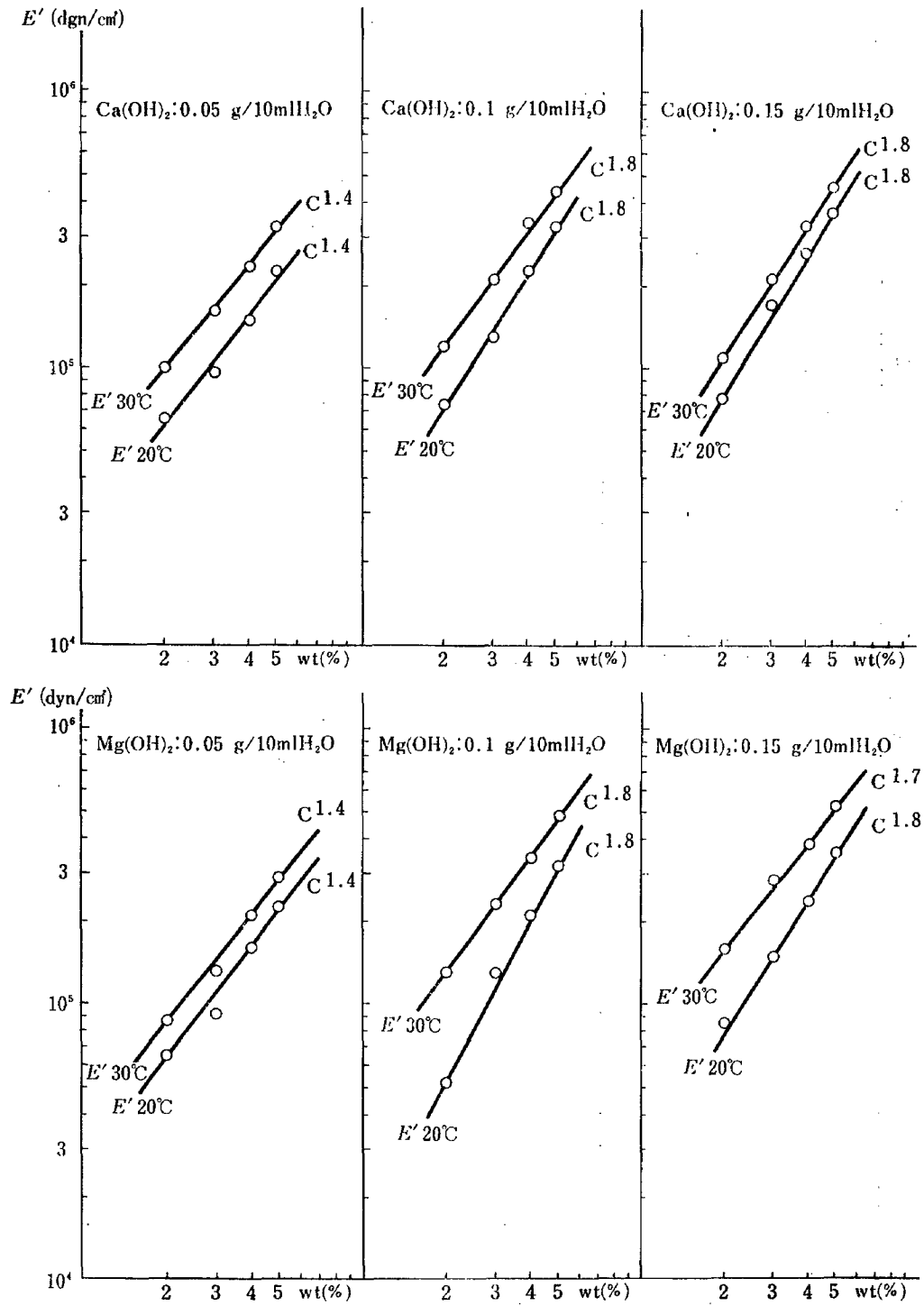
a) コンニャク精粉：1982年、群馬県下仁田産のコンニャクイモから調製した精粉を用いた。

b) 凝固剤：KM ゲルの凝固剤は、いずれも塩基性物を用いた。一つは水によく溶けて強アルカリ性を示す、アルカリ金属の水酸化物 NaOH, KOH, および水に難溶で強塩基性を示すアルカリ土金属の水酸化物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いた。使用したこれらの水酸化物は国産化学製の市販特級試薬を用いた。

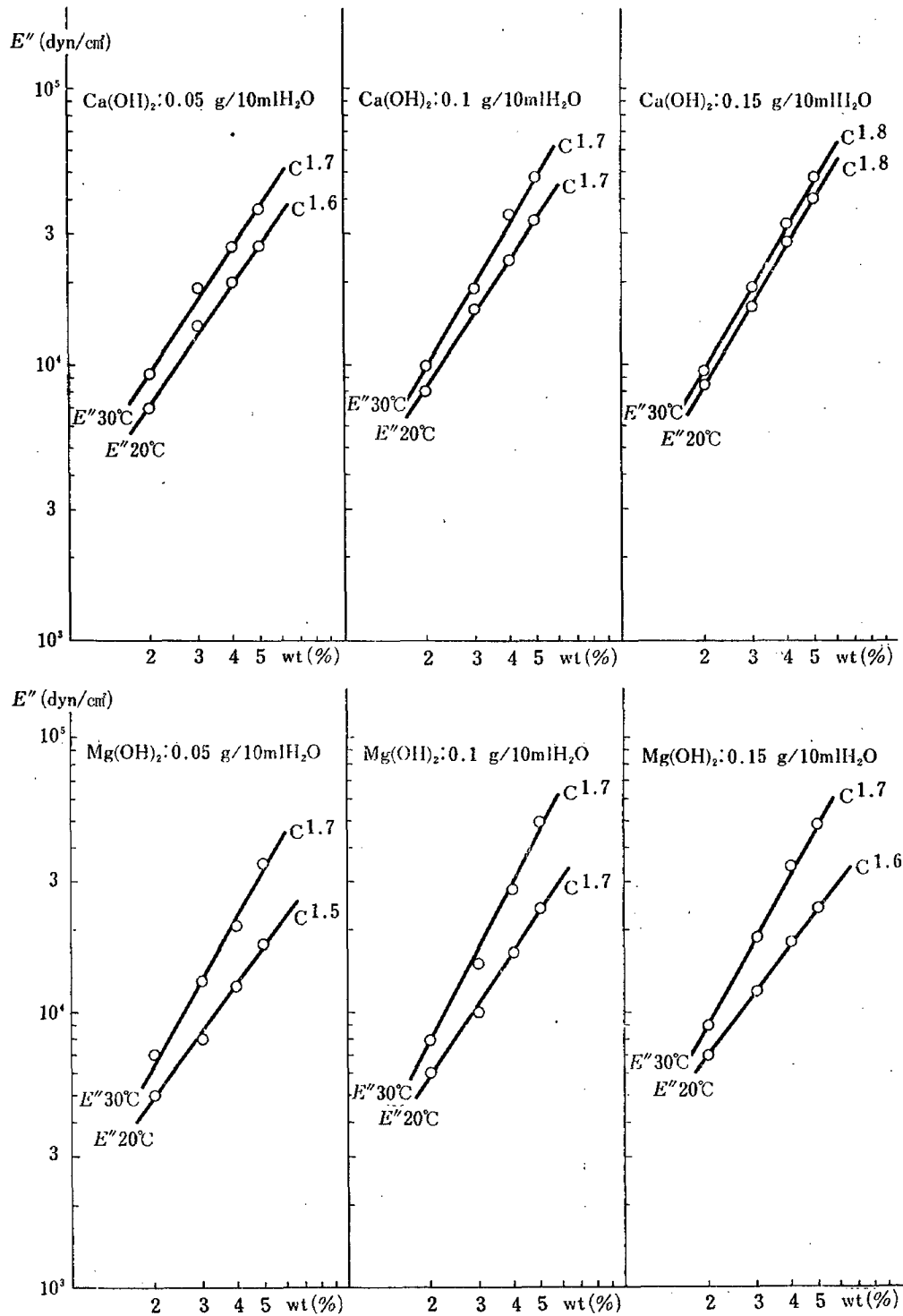
c) ゲルの調製：ゲル調製のための KM 精粉の濃度は、それぞれ 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 wt % にした。既知濃度に秤量した精粉に水 100 ml を加えて混合し、30.0°C ~ 40.0°C で1時間膨潤させた後、濃度の異なる (0.05 g/10 ml H_2O , 0.10 g/10 ml H_2O , 0.15 g/10 ml H_2O) 凝固剤 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えてよく混合した。その後、混合物を加圧脱泡し、これを円筒型のシリンダーに充填して、90.0°C で2時間加熱してゲル化させた。試料ゲルの大きさは直径 20 mm, 高さ 30 mm である。もう一方の凝固剤 NaOH, KOH は、それぞれ、濃度 0.05 N, 0.1 N, 0.15 N の溶液をつくり、この溶液 10 ml を加えて前者の場合と同じ方法でゲル化させた。

第1表 KM ゲルの $E'E''$ および $\tan \delta$

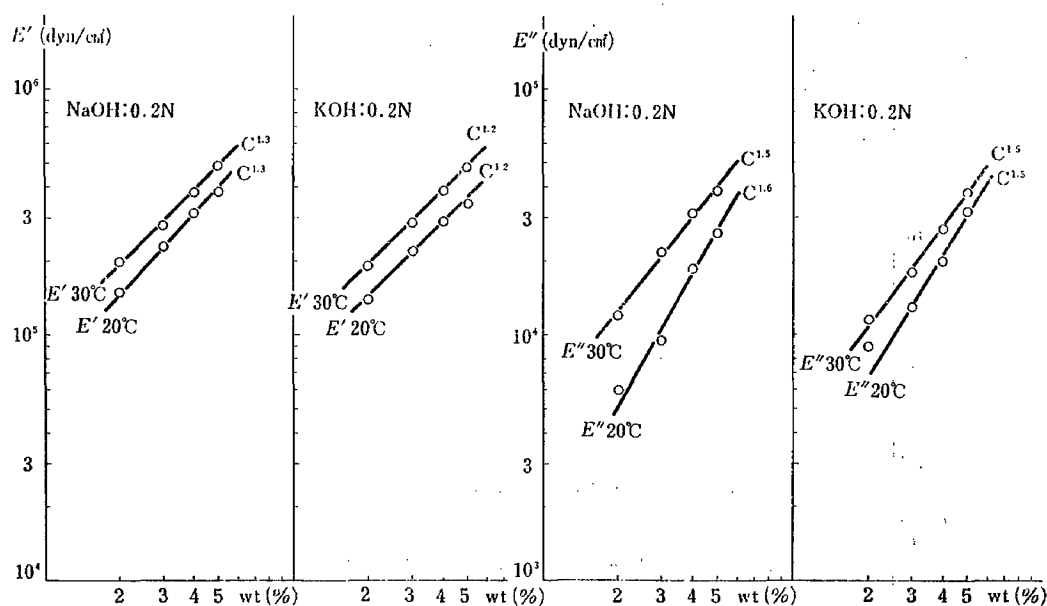
凝固剤	凝固剤濃度	レオロジー KM 濃度 wt%	温度 ℃	E'					E''					$\tan \delta(E''/E')$	
				20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	20.0	30.0
Ca(OH)_2	0.05 g/10ml H_2O	2.0		$\times 10^4$ 6.7	$\times 10^4$ 1.0	$\times 10^4$ 1.4	$\times 10^4$ 1.7	$\times 10^4$ 1.9	$\times 10^4$ 7.0	$\times 10^4$ 9.3	$\times 10^4$ 1.0	$\times 10^4$ 1.1	$\times 10^4$ 1.3	0.10	0.09
		3.0		$\times 10^4$ 9.7	$\times 10^4$ 1.6	$\times 10^4$ 2.1	$\times 10^4$ 2.6	$\times 10^4$ 2.8	$\times 10^4$ 1.4	$\times 10^4$ 1.9	$\times 10^4$ 2.1	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 2.3	0.14	0.06
		4.0		$\times 10^4$ 1.5	$\times 10^4$ 2.4	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 3.2	$\times 10^4$ 2.0	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 2.4	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 4.0	0.13	0.11
		5.0		$\times 10^4$ 2.3	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 3.6	$\times 10^4$ 3.9	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 4.4	$\times 10^4$ 5.5	0.12	0.12
Ca(OH)_2	0.5 g/10ml H_2O	2.0		$\times 10^4$ 7.4	$\times 10^4$ 1.2	$\times 10^4$ 1.5	$\times 10^4$ 1.6	$\times 10^4$ 1.8	$\times 10^4$ 8.0	$\times 10^4$ 1.0	$\times 10^4$ 1.0	$\times 10^4$ 1.1	$\times 10^4$ 1.0	0.11	0.08
		3.0		$\times 10^4$ 1.3	$\times 10^4$ 2.1	$\times 10^4$ 2.6	$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 3.2	$\times 10^4$ 1.6	$\times 10^4$ 1.9	$\times 10^4$ 1.9	$\times 10^4$ 2.5	$\times 10^4$ 2.5	0.12	0.09
		4.0		$\times 10^4$ 2.3	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 3.2	$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 4.0	$\times 10^4$ 2.4	$\times 10^4$ 3.5	$\times 10^4$ 3.9	$\times 10^4$ 4.0	$\times 10^4$ 4.7	0.10	0.11
		5.0		$\times 10^4$ 3.2	$\times 10^4$ 4.5	$\times 10^4$ 5.1	$\times 10^4$ 5.5	$\times 10^4$ 5.9	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 4.8	$\times 10^4$ 4.7	$\times 10^4$ 5.2	$\times 10^4$ 6.1	0.10	0.11
Ca(OH)_2	0.15 g/10ml H_2O	2.0		$\times 10^4$ 7.8	$\times 10^4$ 1.1	$\times 10^4$ 1.2	$\times 10^4$ 1.4	$\times 10^4$ 1.5	$\times 10^4$ 8.5	$\times 10^4$ 9.6	$\times 10^4$ 9.3	$\times 10^4$ 1.0	$\times 10^4$ 1.1	0.11	0.09
		3.0		$\times 10^4$ 1.8	$\times 10^4$ 2.2	$\times 10^4$ 2.2	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 4.1	$\times 10^4$ 1.6	$\times 10^4$ 1.9	$\times 10^4$ 2.3	$\times 10^4$ 2.6	$\times 10^4$ 3.3	0.09	0.09
		4.0		$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 3.2	$\times 10^4$ 5.3	$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 3.9	$\times 10^4$ 3.6	$\times 10^4$ 4.0	0.11	0.10
		5.0		$\times 10^4$ 3.7	$\times 10^4$ 4.6	$\times 10^4$ 4.8	$\times 10^4$ 5.1	$\times 10^4$ 6.0	$\times 10^4$ 4.0	$\times 10^4$ 4.8	$\times 10^4$ 5.4	$\times 10^4$ 5.7	$\times 10^4$ 6.7	0.11	0.10
Mg(OH)_2	0.05 g/10ml H_2O	2.0		$\times 10^4$ 6.6	$\times 10^4$ 8.8	$\times 10^4$ 9.9	$\times 10^4$ 1.7	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 5.0	$\times 10^4$ 7.0	$\times 10^4$ 8.0	$\times 10^4$ 1.3	$\times 10^4$ 1.9	0.08	0.08
		3.0		$\times 10^4$ 9.1	$\times 10^4$ 1.3	$\times 10^4$ 1.8	$\times 10^4$ 2.5	$\times 10^4$ 3.6	$\times 10^4$ 8.0	$\times 10^4$ 1.3	$\times 10^4$ 1.2	$\times 10^4$ 1.8	$\times 10^4$ 2.5	0.09	0.10
		4.0		$\times 10^4$ 1.6	$\times 10^4$ 2.1	$\times 10^4$ 2.0	$\times 10^4$ 2.8	$\times 10^4$ 3.9	$\times 10^4$ 1.2	$\times 10^4$ 2.1	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 3.1	$\times 10^4$ 3.6	0.08	0.10
		5.0		$\times 10^4$ 2.3	$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 2.4	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 4.4	$\times 10^4$ 1.8	$\times 10^4$ 3.5	$\times 10^4$ 3.9	$\times 10^4$ 4.2	$\times 10^4$ 5.0	0.08	0.12
Mg(OH)_2	0.1 g/10ml H_2O	2.0		$\times 10^4$ 6.2	$\times 10^4$ 1.3	$\times 10^4$ 1.9	$\times 10^4$ 2.2	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 6.0	$\times 10^4$ 7.0	$\times 10^4$ 9.0	$\times 10^4$ 1.2	$\times 10^4$ 2.0	0.10	0.05
		3.0		$\times 10^4$ 1.3	$\times 10^4$ 2.2	$\times 10^4$ 2.4	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 4.3	$\times 10^4$ 1.0	$\times 10^4$ 1.5	$\times 10^4$ 1.4	$\times 10^4$ 1.6	$\times 10^4$ 2.6	0.08	0.07
		4.0		$\times 10^4$ 2.1	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 4.4	$\times 10^4$ 5.3	$\times 10^4$ 1.6	$\times 10^4$ 2.8	$\times 10^4$ 3.0	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 4.2	0.08	0.08
		5.0		$\times 10^4$ 3.2	$\times 10^4$ 4.9	$\times 10^4$ 5.0	$\times 10^4$ 5.0	$\times 10^4$ 7.5	$\times 10^4$ 2.3	$\times 10^4$ 4.9	$\times 10^4$ 4.6	$\times 10^4$ 5.1	$\times 10^4$ 6.7	0.07	0.10
Mg(OH)_2	0.15 g/10ml H_2O	2.0		$\times 10^4$ 8.6	$\times 10^4$ 1.6	$\times 10^4$ 2.3	$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 4.0	$\times 10^4$ 7.0	$\times 10^4$ 9.1	$\times 10^4$ 1.0	$\times 10^4$ 1.8	$\times 10^4$ 2.9	0.08	0.06
		3.0		$\times 10^4$ 1.5	$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 2.8	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 4.6	$\times 10^4$ 1.2	$\times 10^4$ 1.9	$\times 10^4$ 2.3	$\times 10^4$ 3.1	$\times 10^4$ 5.5	0.08	0.07
		4.0		$\times 10^4$ 2.4	$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 3.7	$\times 10^4$ 4.2	$\times 10^4$ 6.3	$\times 10^4$ 1.8	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 4.3	$\times 10^4$ 6.1	0.08	0.09
		5.0		$\times 10^4$ 3.6	$\times 10^4$ 5.3	$\times 10^4$ 4.9	$\times 10^4$ 5.0	$\times 10^4$ 8.2	$\times 10^4$ 2.4	$\times 10^4$ 4.8	$\times 10^4$ 4.5	$\times 10^4$ 4.9	$\times 10^4$ 7.4	0.07	0.09
KOH	0.2 _N	2.0		$\times 10^4$ 1.4	$\times 10^4$ 1.9	$\times 10^4$ 2.1	$\times 10^4$ 2.5	$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 9.0	$\times 10^4$ 1.2	$\times 10^4$ 1.4	$\times 10^4$ 1.1	$\times 10^4$ 2.6	0.06	0.06
		3.0		$\times 10^4$ 2.2	$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 2.4	$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 1.3	$\times 10^4$ 1.8	$\times 10^4$ 2.0	$\times 10^4$ 2.5	$\times 10^4$ 2.9	0.06	0.06
		4.0		$\times 10^4$ 2.9	$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 3.2	$\times 10^4$ 4.1	$\times 10^4$ 2.0	$\times 10^4$ 2.7	$\times 10^4$ 2.6	$\times 10^4$ 2.8	$\times 10^4$ 3.0	0.07	0.07
		5.0		$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 4.9	$\times 10^4$ 3.1	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 4.4	$\times 10^4$ 3.1	$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 4.0	$\times 10^4$ 4.1	$\times 10^4$ 4.0	0.09	0.08
NaOH	0.2 _N	2.0		$\times 10^4$ 1.5	$\times 10^4$ 2.0	$\times 10^4$ 2.4	$\times 10^4$ 3.0	$\times 10^4$ 3.4	$\times 10^4$ 6.0	$\times 10^4$ 1.2	$\times 10^4$ 9.0	$\times 10^4$ 1.1	$\times 10^4$ 1.5	0.04	0.06
		3.0		$\times 10^4$ 2.2	$\times 10^4$ 2.8	$\times 10^4$ 2.8	$\times 10^4$ 3.2	$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 9.8	$\times 10^4$ 2.2	$\times 10^4$ 2.0	$\times 10^4$ 1.6	$\times 10^4$ 1.8	0.04	0.08
		4.0		$\times 10^4$ 3.1	$\times 10^4$ 3.7	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 3.9	$\times 10^4$ 4.2	$\times 10^4$ 1.9	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 3.1	$\times 10^4$ 3.3	$\times 10^4$ 3.6	0.06	0.09
		5.0		$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 4.9	$\times 10^4$ 3.7	$\times 10^4$ 4.5	$\times 10^4$ 5.4	$\times 10^4$ 2.5	$\times 10^4$ 3.8	$\times 10^4$ 3.7	$\times 10^4$ 3.6	$\times 10^4$ 3.7	0.07	0.08



第2図 E' の KM 濃度依存性



第3図 E'' の KM 濃度依存性

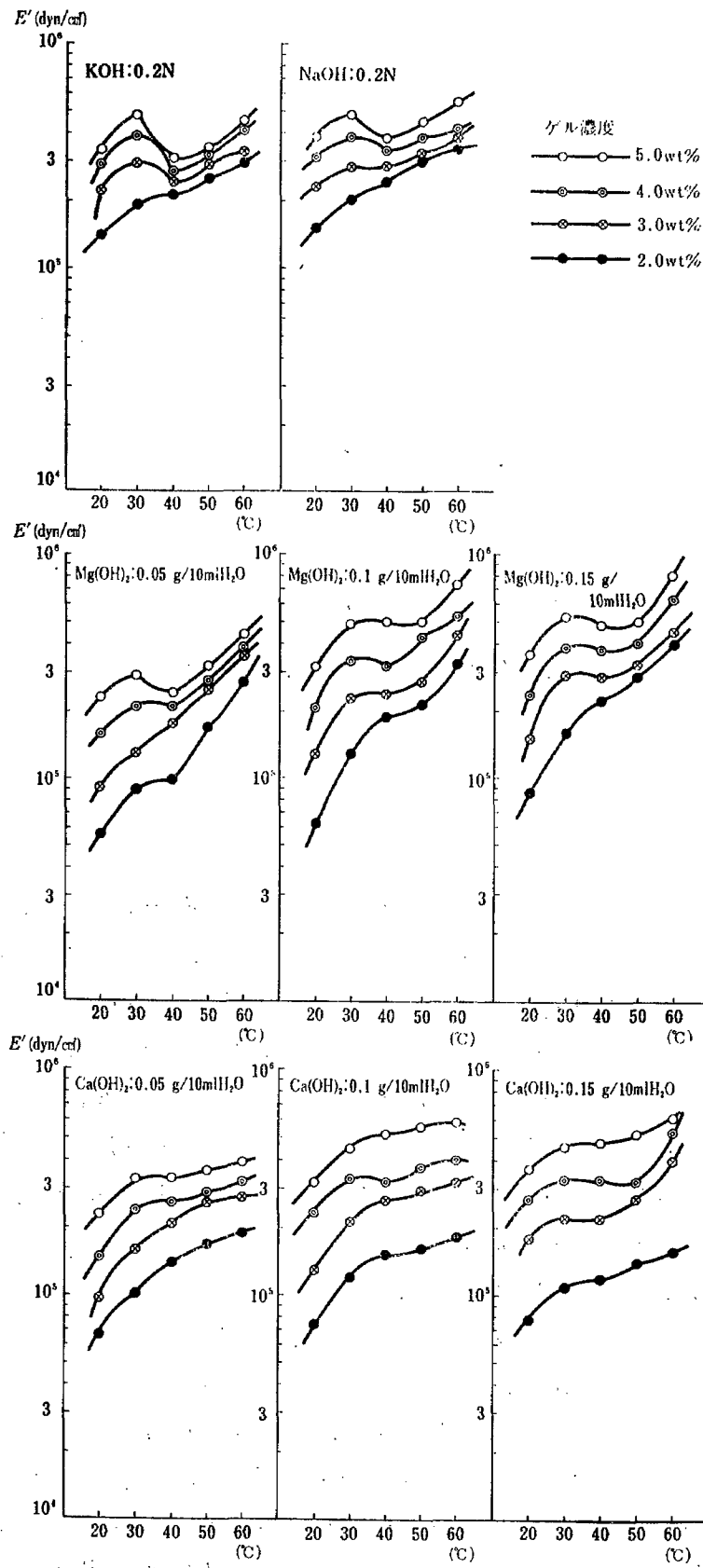

 第4図 E' および E'' の KM 濃度依存性

III 実験結果および考察

III-1. ゲルの KM 濃度依存性

4種類の凝固剤を用いて KM ゲルを調製した結果、凝固剤の濃度 0.05 N および 0.1 N の KOH, NaOH で固めたゲルは軟弱のため動的測定ができなかった。そこでこれらを除いた KM ゲルについて動的測定および静的測定を行った。KM ゲルの性状は、KM 濃度によって変化すると考えられる。そこでゲルの KM 濃度依存性について検討した。KM 濃度、それぞれ 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 wt % の E' , E'' の測定値を第1表に示した。貯蔵弾性率 E' , また損失弾性率 E'' 値は KM 濃度の上昇に伴って増大した。これを対数プロットで表わすと第2図および第3, 4図の結果が得られた。図より測定温度 20.0°C, 30.0°C で、凝固剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (濃度 0.1 g/10 ml H_2O , 0.15 g/10 ml H_2O) を用いたゲルの E' は KM 濃度の1.8乗に比例して増加した。この結果は Flory 理論の網目三次元構造を形成するための C (濃度)^{2.0} 乗則に近い値でありこの法則を満足するものである⁹⁾。渡瀬⁹⁾, 太田, 前梶⁷⁾らの静的方法による KM ゲルの報告をみると、ゲルが完全で、より安定の場合、弾性率は KM 濃度の 2.0 乗に比例して増加すると述べている。したがって $C^{2.0}$ 則は今回の動的測定の結果からも実証されと考える。また、凝固剤の濃度が低い $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の場合は KM 濃度の 1.4 乗に比例して増加し、NaOH, KOH で固めたゲルの E' は KM 濃度の1.3または1.2乗に比例した。いずれも $C^{2.0}$ 則を満足していない。これは凝固剤の濃度不足か、または他に原因があると考えられ

ヒドロゲルの力学緩和



第5図 KM ゲルの E' の温度依存性

目下検討中である。

動的結果のもう一方 E'' については、凝固剤の濃度の違いに関係なく、凝固剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ では KM 濃度の 1.7~1.8 乗に比例して増加していた。また濃度 0.2 N の KOH, NaOH で固めたゲルは、KM 濃度の 1.5 乗に比例した。 E'' の結果からも安定なゲルは、 E' の結果と同じように $C^{2.0}$ 則が成立つと考えられる。

III-2. KM ゲルの温度依存性

KM ゲルの性状は温度によっても大きく依存すると考えられる。そこで温度、 $20.0^\circ\text{C}\sim 60.0^\circ\text{C}$ における E' を測定した。その結果を第5図に示した。凝固剤の種類に関係なく、どの KM ゲルも温度の上昇、とくに 50°C , 60°C の高温領域にて E' 値は増加した。これより KM ゲルはエントロピー弾性の挙動を示していると考えられる。

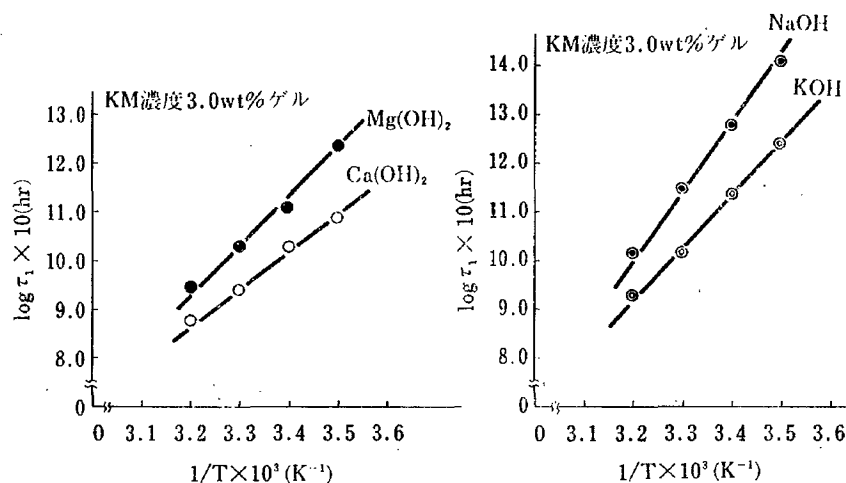
III-3. KM ゲルの $\tan \delta$

KM ゲルの $\tan \delta$ の結果を第1表よりみると、凝固剤の種類によって異なった値を得た。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で固めた KM 濃度の異なる4個のゲルの $\tan \delta$ の平均値は、測定温度 20.0°C のとき 0.09 (凝固剤濃度 0.05 g/10 ml H_2O), 0.10 (0.1 g/10 ml H_2O), 0.10 (0.15 g/10 ml H_2O), また 30°C のとき, 0.12 (0.05 g/10 ml H_2O), 0.09 (0.10 g/10 ml H_2O), 0.09 (0.15 g/10 ml H_2O) であった。そして $\text{Mg}(\text{OH})_2$ で固めたゲルの値は、温度 20.0°C のとき 0.08 (0.05 g/10 ml H_2O), 0.08 (0.10 g/10 ml H_2O), 0.07 (0.15 g/10 ml H_2O), 30.0°C のとき 0.01 (0.05 g/10 ml H_2O), 0.07 (0.10 g/10 ml H_2O), 0.07 (0.15 g/10 ml H_2O) を示した。また凝固剤 KOH を用いたゲルは温度 20°C のとき 0.07, 30.0°C では 0.06, また NaOH によるゲルでは 20.0°C のとき 0.05, 30.0°C のとき 0.07 であった。以上の結果を比較して値の一番大きい $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で固めたゲルが一番「粘り気」があると考えられる。その次に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ で固めたゲル, KOH, NaOH によるゲルは値が一番小さく、少し「もろい」ゲルと考えられる。テクスチャーの面からみて、市販コンニャクの凝固剤には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が使用されており、食に供する場合「粘り気」も要求されていると考えられる。この $\tan \delta$ はコンニャクのテクスチャーを決める因子としてもよいと考える。

III-4. KM ゲルの見かけの活性化エネルギー

静的緩和測定から求めた τ_1 (最長緩和時間) を用いてゲルの見かけの活性化エネルギーを求めた。ゲルの見かけの活性化エネルギー ΔH は気体定数 R , 絶対温度を $T(^{\circ}\text{K})$ とすると次式より求められる¹⁰⁾。

$$\Delta H = R \cdot \partial(\ln \tau_1) / \partial(1/T) \quad (5)$$



第6図 $\log \tau_1$ 対 $1/T$ のプロット

第2表 KM 濃度 3.0 wt % ゲルの見かけの活性エネルギー

凝 固 剤	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		$\text{Mg}(\text{OH})_2$		KOH		NaOH	
凝固剤濃度	0.15(g/10 mlH ₂ O)		0.15(g/10 mlH ₂ O)		0.2(N)		0.2(N)	
パラメーター	$1/T \times 10^3$ (°K ⁻¹)	$\log \tau_1 \times 10$ (hr)	$1/T \times 10^3$ (°K ⁻¹)	$\log \tau_1 \times 10$ (hr)	$1/T \times 10^3$ (°K ⁻¹)	$\log \tau_1 \times 10$ (hr)	$1/T \times 10^3$ (°K ⁻¹)	$\log \tau_1 \times 10$ (hr)
温度(°C)								
15.0	3.5	10.9	3.5	12.4	3.5	12.4	3.5	14.1
20.0	3.4	10.3	3.4	11.1	3.4	11.4	3.4	12.8
30.0	3.3	9.4	3.3	10.3	3.3	10.2	3.3	11.5
40.0	3.2	8.8	3.2	9.5	3.2	9.3	3.2	10.2
$\Delta H(\text{Kcal/mol})$	3.3		4.9		4.9		6.8	

この式を適用して ΔH を求めるため、KM 濃度 3.0 wt % のゲルについて $\log \tau_1$ を $1/T$ に対してプロットすると第6図のようになった。そして直線の勾配から ΔH を求めると第2表に示す値が得られた。凝固剤 NaOH で固めたゲルを除いて、これらの値は渡瀬がこれと同様な方法で 4.0~9.0 wt % のゲルについて求めた値 8.0 kcal/mol⁶⁾ と比べて小さい値であった。また同じ方法で太田らが求めた結果 3.5~2.8 cal/mol⁷⁾ (ゲル濃度 2.0, 3.0 wt %) に比べて少し大きな値となっている。この結果をみて、このエネルギーの原因は太田らも示唆しているように水の流動における活性化エネルギーが 3.1~4.0 kcal/mol¹¹⁾ であることに注目すれば、本測定で得た値もこれに相当するエネルギーと考えられる。しかし水の流動によるエネルギーと言っても、ここでの水は自由水でなくゲル中に束縛された単分子水の運動によるものと考えられる¹²⁾。

IV 結 論

KM ゲルのレオロジー的性状を明らかにするため、動的粘弾性の測定を行った。ゲルの KM 濃度および温度依存性を検討した結果、KM 濃度 2.0~5.0 wt % としたとき貯蔵弾性率 E' は濃度の1.8乗則を示した。この値はゲルの安定構造に関する Flory 理論の網目三次元構造形成のための2.0乗則に近いものであり、ほぼこの法則を満足していた。一部、凝固剤濃度が、低い場合、またアルカリ金属の水酸化物 (NaOH, KOH) で固めたゲルは2.0乗則を満たさなかった。

E' の温度依存性については、温度上昇に伴って増加しており、これよりゲルはエントロピー弾性の挙動を示した。また τ_1 最長緩和時間より求めた見かけの活性化エネルギーは3.3および4.9 kcal/mol で、このエネルギーの原因はゲル中に束縛された水のうち単分子水の運動エネルギーと考えられる。

おわりに

本実験に協力された渡辺 (旧姓伊藤) 美智子、佐藤 薫、田辺 強、出野 毅、松田 敦の諸氏に謝意を表します。

V 文 献

- 1) 種谷真一, 食品の物性 第1集201頁 (1975) 食品資材研究会編
- 2) 西成勝好, Japan. J. Appl Phys., **16** 1127 (1977)
西成勝好, 日本食品工業学会誌 **27** [5] 227 (1980)
- 3) 渡瀬峰男, 日本食品工業学会誌 **27** [1] 25 (1980) **28** [8] 437 (1981)
- 4) T. Nakayama, J. Texture Studies., **8** 81 (1977)
- 5) 堀内久弥, 日本農芸化学会誌 **55** [12] 1225 (1981)
- 6) 渡瀬峰男, 日本食品工業学会誌 **22** [10] 488 (1975)
- 7) 太田義雄, 前掲健治, 日本農芸化学会誌 **55** [5] 415 (1981)
- 8) 井川憲明, 明治大学農学部研究報告 第60号 15 (1983)
- 9) P. J. Flory, Chem. Rev., **35** 51 (1944)
- 10) K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan **34** 1233 (1961)
- 11) 中川鶴太郎, レオロジー (岩波全書) 118頁 (1978) 岩波書店
- 12) 井川憲明, 明治大学農学部研究報告第60号29 (1983)